

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Laid-Open Disclosure Public Patent Bulletin (A)

(11) Patent Application Laid-Open Disclosure No.: Hei4-357694

(43) Publication Date: December 10, 1992

5

---

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>      Identification Symbol      JPO file Number      FI

H05B 33/14

8815-3K

33/22

8815-3K

Technology showing section

10 Request for Examination: Not made

Number of claims: 2 (total 5 pages)

---

(21) Patent Application No.: Hei3-157391

(22) Patent Application Date: June 3, 1991

15

---

(71) Applicant: 000003296

Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

1-4-1, Yuraku-cho, Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventor: Tatsuo Nakano

20 c/o Central Research Institute, Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

3-5-1, Asahi-cho, Machida-shi, Tokyo

(72) Inventor: Seiichi Yamazaki

c/o Central Research Institute, Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

3-5-1, Asahi-cho, Machida-shi, Tokyo

25 (72) Inventor: Kazuo Kato

c/o Central Research Institute, Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

3-5-1, Asahi-cho, Machida-shi, Tokyo

Continued to the last page

---

30 (54) [Title of the Invention]

**Organic thin film EL element**

(57) [Abstract]

[Purpose]

It is aimed that deterioration of luminescence and luminance of an element is  
5 eliminated, and durability as an element is improved by lowering drive voltage.

[Construction]

An organic thin film EL element, in which a compound layer having a hole  
transportability, and an electron transporting organic compound layer having a light  
emitting function are laminated between two electrodes, at least one of which is a metal  
10 electrode, characterized in that an inclined structure layer, provided with a concentration  
gradient by each component which forms an interlayer portion, is formed at least in one  
of the interlayer portions of layers that constitute the EL element.

[Scope of Claims]

[Claim 1]

15 An organic thin film EL element, in which a compound layer having a hole  
transportability, and an electron transporting organic compound layer having a light  
emitting function are laminated between two electrodes, at least one of which is a metal  
electrode, characterized in that an inclined structure layer, provided with a concentration  
gradient by each component which forms an interlayer portion, is formed at least in one  
20 of the interlayer portions of layers that constitute the EL element.

[Claim 2]

An organic thin film EL element, in which a compound layer having a hole  
transportability, an organic compound layer having a light emitting function, and an  
organic compound layer having an electron transportability are laminated between two  
25 electrodes, at least one of which is a metal electrode, characterized in that an inclined  
structure layer, provided with a concentration gradient by each component which forms  
an interlayer portion, is formed at least in one of the interlayer portions of layers that  
constitute the EL element.

[Detailed Description of the Invention]

30 [0001]

[Field of Industrial Application]

The present invention relates to an EL element using electric luminescence, namely, EL (Electro Luminescence). More in detail, the invention relates to an organic thin film EL element in which low voltage drive and durability improvement are realized, by providing at least one inclined structure layer with a component having a concentration gradient in an interlayer portion of layers of the EL element provided with an organic compound layer between two electrodes.

[0002]

[Prior Art]

EL elements can be divided into two types depending on their different luminescence mechanisms: (1) Intrinsic EL type light emitting element, which emits light only in an alternating electric field, by exciting a light emitter by a local movement of an electron or a hole in a light emitting layer, (2) Carrier injection type EL light emitting element which emits light by exciting a light emitter due to injection of an electron and a hole from electrodes and their recombination in a light emitting layer. An intrinsic EL type light emitting element of (1) generally includes an inorganic compound as a light emitter, but there are many problems that a high alternating electric field of 100 V or more is necessary for driving, a production cost is high, luminance or durability is insufficient or the like. As for a carrier injection type EL light emitting element of (2), a light emitting element driven by low voltage and having high luminance can be obtained since a technique using a thin film organic compound as a light emitting layer has been developed. These EL elements are disclosed, for example, in Japanese Patent Laid-Open No. Sho59-194393, USP 4,720,43 and in Jpn. Journal of Physics, vol. 27, pp. 713 - 715. These elements are normally an element, in which a hole injecting transporting layer, or an electron injecting layer is provided on one side or both sides of a light emitting layer, and light with high luminance is emitted by a direct-current electric field of 50 V or less. However, a conventional carrier injection type EL light emitting element has problems that physical and electric contact between layers is insufficient, drive voltage is increased, and durability is deteriorated, because it is formed by laminating each layer of a multilayer structure (FIGS. 2A and 2B).

[0003]

[Problems to be solved by the Invention]

The present invention is made in view of a situation of the prior art described above, and its purpose is to provide an organic thin film EL element having lowered  
5 drive voltage and excellent durability. The inventors have considered a structure between layers in detail in order to achieve the purpose. As a result, they found that the problems can be solved in the case of a so-called inclined structure, in which each component forming an interlayer portion has a concentration gradient, and there is no clear boundary as like as layers are simply laminated. Accordingly, the invention is  
10 completed.

[0004]

[Means to solve the Problems]

The present invention provides:

1. An organic thin film EL element, in which a compound layer having a hole  
15 transportability, and an electron transporting organic compound layer having a light emitting function are laminated between two electrodes, at least one of which is a metal electrode, characterized in that an inclined structure layer, provided with a concentration gradient by each component which forms an interlayer portion, is formed at least in one of the interlayer portions of layers that constitute the EL  
20 element.
2. An organic thin film EL element, in which a compound layer having a hole transportability, an organic compound layer with a light emitting function, and an organic compound layer having an electron transportability are laminated between  
25 two electrodes, at least one of which is a metal electrode, characterized in that an inclined structure layer, provided with a concentration gradient by each component which forms an interlayer portion, is formed at least in one of the interlayer portions of layers that constitute the EL element.

[0005]

In the invention, an organic thin film EL element is provided, which is  
30 characterized to have an inclined structure layer in each interlayer portion of organic

compound layers and in an interlayer portion between an organic compound layer and a metal electrode. The inclined structure layer is provided by adjusting evaporation rate with a vacuum deposition apparatus having an evaporation boat, each of which has an independent power supply circuit, when the respective organic compound layers and the electrode layers of the element are laminated. In the organic thin film EL element of the invention, at least one inclined structure layer, provided with a concentration gradient by each component of layers, is laminated in an interlayer portion of an element having the following structure:

- (1) anode/compound layer having hole transportability/electron transporting organic compound layer having light emitting function/cathode
- (2) anode/compound layer having hole transportability/organic compound layer having light emitting function/organic compound layer having electron transportability/cathode

[0006]

Further, the invention is described in detail with reference to drawings hereinafter. FIGS. 1A and 1C are cross-sectional views of an organic thin film EL element of the invention. Reference numeral 1 denotes a glass substrate, and 2 denotes a transparent anode formed over the substrate. The transparent anode 2 is a deposited thin film of a metal such as gold, platinum or palladium, or is an oxide film of tin, indium-tin or the like. The anode is preferably transparent to a visible light ray in order to extract light emission. Reference numeral 3 denotes a compound layer having a hole transportability, and 4 denotes an electron transporting organic compound layer having a light emitting function. Reference numeral 8 denotes a portion of a so-called inclined structure layer provided with a concentration gradient in which the component of the layer 3 and the component of the layer 4 are changed continuously. In addition, reference numeral 7 denotes a cathode formed by vacuum deposition of a metal. Various metals can be used as a metal for the cathode 7 as long as it is a solid metal capable of being vacuum-deposited. In particular, a metal with a low work function, or a co-deposited metal of a metal with a low work function and a stable metal is preferably used. Reference numeral 9 denotes an inclined structure layer of the

component of the layer 4 and the component of the layer 7. FIGS. 1B and 1D are cross-sectional views of another organic thin film EL element of the invention, and layers 1 to 3 to be formed are the same as indicated in the FIGS. 1A and 1C. Reference numeral 5 denotes an organic compound layer having a light emitting  
5 function, and 10 denotes an inclined structure layer of the component of the layer 3 and the component of the layer 5. Reference numeral 6 denotes an organic compound layer having an electron transportability, and 11 denotes an inclined structure layer of the component of the layer 5 and the component of the layer 6. Reference numeral 7 denotes a cathode composed of the same metal as the FIGS. 1A and 1C, and 12 denotes  
10 an inclined structure layer of the component of the layer 6 and the component of the layer 7. In an EL element of the invention, an inclined structure layer may be provided between the EL element anode 2 and the compound layer 3 having a hole transportability in order to further increase the hole transporting efficiency.

[0007]

15 A material having a excellent hole transportability which can be vacuum-deposited, such as oligomer of polyvinyl carbazole, condensate of N,N-diphenyl toluidine and ketones or the like can be used as a compound having a hole transportability used for the invention. Further, a triphenylamine derivative, stilbene derivatives, oxadiazole derivatives or the like is given as an example of a single  
20 organic compound, though an organic compound used for the invention is not limited thereto. The organic compound may be also used in mixture in order to improve a hole transportability, prevention of crystallization and stability.

[0008]

In addition, an oxine metal complex, a perylene derivative,  
25 polyphenyl-cyclopentadiene, a phthaloperylene derivative, a triphenylamine derivative or the like, and many other organic compounds are given as an example of an organic compound having a light emitting function used for the invention, however, the invention is not limited thereto.

[0009]

30 The single thickness of the compound layer 3 having a hole transportability

mentioned above is less than 1000 Å, preferably, 10 Å to 500 Å. When it is more than 1000 Å, drive voltage increases remarkably, which is against the purpose of the invention. The thickness of the inclined structure layer 8 formed between the compound layer 3 having a hole transportability and the electron transporting organic compound layer 4 having a light emitting function, or the thickness of the inclined structure layer 10 formed between the compound layer 3 having a hole transportability and the organic compound layer 5 having a light emitting function, is 5 Å to 1000 Å, preferably, 10 Å to 500 Å. Physical strength is insufficient with the thickness less than 5 Å. When it is more than 1000 Å, drive voltage increases remarkably, which is against the purpose of the invention.

[0010]

In addition, the single thickness of the electron transporting organic compound layer 4 having a light emitting function, or of the organic compound layer 5 having a light emitting function, is less than 1000 Å, preferably 50 Å to 500 Å. When it is more than 1000 Å, drive voltage increases remarkably, which is against the purpose of the invention. The organic compound layer 6 having an electron transportability of the invention is less than 1000 Å, preferably 50 Å to 500 Å. When the thickness is more than 1000 Å, drive voltage increases remarkably, which is against the purpose of the invention. The thickness of the inclined structure layer 11, which is formed by the organic compound layer 5 having a light emitting function and the organic compound layer 6 with an electron transportability, is preferably the same as the inclined structure layer 8 or 10, from the aspects of physical strength and drive voltage. When the thickness of the organic compound layer 6 having an electron transportability is 100 Å or less, the thickness of the inclined structure layer 11 is preferably 200 Å to 500 Å. The thickness of the inclined structure layer 9 formed between the electron transporting organic compound layer 4 having a light emitting function and the cathode 7, or the thickness of the inclined structure layer 12 formed between the organic compound layer 6 having an electron transportability and the cathode 7, is 5 Å to 500 Å, preferably 10 Å to 100 Å. In the case where the thickness is less than 5 Å, the adhesion effect between the layers is deteriorated, in addition, there is no great merit even with the thickness

more than 500 Å.

[0011]

An inclined structure layer of the invention has a concentration gradient in which each component, which forms an interlayer portion of layers provided between  
5 electrodes, is changed continuously, and has no clear boundary as like as layers are simply laminated. In the concentration gradient changed continuously, a component concentration may be constant in one layer, and a component concentration may increase or decrease continuously in another layer; or a component concentration may increase or decrease towards respective layers from the middle of each layer. A  
10 method for obtaining an inclined structure layer of the invention is to deposit a component of one layer in vacuum for a predetermined time, while a deposition time of a component of another layer is changed continuously. Alternatively, a method changing a deposition time of components of both layers continuously may be also applied.

15 [0012]

Furthermore, the thickness of each organic compound layer affects the drive voltage directly. Therefore, it is preferable to make the thickness as thin as possible so that the drive voltage is lowered; however, dielectric breakdown voltage also tends to be lowered. Thus, the total thickness of the organic compound layers of the whole  
20 element may be selected according to the purpose and should not be limited. Then, a transparent cathode is preferably formed by vacuum deposition as the cathode 7 of the invention, and the thickness is not particularly limited.

[0013]

An EL element obtained in the invention is mainly used a flat-panel and a field  
25 where a liquid crystal display is used, in addition to a back light for LCD, a large-sized display and a television.

[0014]

[Embodiment]

Hereinafter, the present invention is described more in detail according to  
30 embodiments.



## Embodiment 1

In order to form an anode, ultrasonic cleaning is performed to a glass coated with an indium-tin oxide (manufactured by Matsuzaki Shinku Co. Ltd, hereinafter referred to as ITO) in acetone for 10 minutes. Then, the glass is boiled in ethanol for 5 minutes and taken out, and dry nitrogen gas is sprayed to dry it. After that, the glass is set in a vacuum equipment. N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (hereinafter referred to as TPD) as an organic compound having a hole transportability, and aluminum complex of oxine (hereinafter referred to as Alq<sup>3</sup>) as an electron transporting organic compound having a light emitting function, further, magnesium and silver as a cathode material, are respectively put in resistance heating boats having an independent power supply circuit in the vacuum equipment, and vacuum degree in the vacuum equipment is set at  $3 \times 10^{-6}$  torr. First, TPD of 50 Å is deposited on a surface of ITO under a constant deposition rate of 1.0 Å/Sec by heating the boat of TPD, in order to form an organic compound layer having a hole transportability. While continuing depositing TPD under the constant deposition rate of 1.0 Å/Sec, deposition of Alq<sup>3</sup> is started. A deposition rate of Alq<sup>3</sup> increases gradually from 0 Å/Sec. When an inclined structure layer provided with a component concentration gradient of TPD and Alq<sup>3</sup> is 190 Å, the deposition rate of Alq<sup>3</sup> is 10 Å/Sec. Heating of TPD is reduced at this time, and deposition of TPD is stopped when the inclined structure layer is 200 Å. Then, an electron transporting organic compound layer having a light emitting function of 200 Å is formed by continuing depositing Alq<sup>3</sup> alone. After that, magnesium and silver are co-deposited to form a cathode of 2000 Å. When the ITO side serves as an anode and direct current voltage is applied to the cathode mentioned above, the obtained element emits green light. Further, a luminance is 945 cd/m<sup>2</sup> with a drive voltage of 15 V and a current density of 110 mA/cm<sup>2</sup>. This element can also operate in the air. When this element is driven in the sufficiently dry air under a condition where a current density is 6 mA/cm<sup>2</sup> and a luminance is 50 cd/m<sup>2</sup>, luminance deterioration is not observed after 48 hours.

[0015]

## 30 Embodiment 2

By using the same materials as Embodiment 1 and performing the same operation, an organic compound layer having a hole transportability of 200 Å, an inclined structure layer of 100 Å, an electron transporting organic compound layer having a light emitting function of 200 Å, and a cathode of 2000 Å are formed over an ITO glass surface in order to form an organic thin film EL element. When the ITO side serves as an anode and direct current voltage is applied to the cathode mentioned above, the obtained element emits green light. A luminance is 1000 cd/m<sup>2</sup> with a drive voltage of 21 V and a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>. This element can also operate in the air. When this element is driven in sufficiently dry nitrogen under a condition where a current density is 5 mA/cm<sup>2</sup> and a luminance is 50 cd/m<sup>2</sup>, luminance deterioration is not observed after 48 hours.

[0016]

#### Comparative Example 1

By using the equipment of Embodiment 1 and the same materials, an organic compound layer having a hole transportability of 250 Å, an electron transporting organic compound layer having a light emitting function of 250 Å, and a cathode of 2000 Å are vacuum-deposited over an ITO glass surface in order to form an organic thin film EL element. This element emits green light at 13 V, but the electrode is broken in a few seconds.

[0017]

#### Comparative Example 2

By using the equipment of Embodiment 1 and the same materials, an organic compound layer having a hole transportability of 500 Å, an electron transporting organic compound layer having a light emitting function of 800 Å, and a cathode of 2000 Å are vacuum-deposited over an ITO glass surface in order to form an organic thin film EL element. This element emits green light having a luminance of 925 cd/m<sup>2</sup> by a drive voltage of 46 V and a current density of 110 mA/cm<sup>2</sup>. However, light has a luminance of 2 cd/m<sup>2</sup> or less at 21 V. Moreover, when silver paste is coated on a cathode metal surface and a cathode terminal is bonded for the cathode terminal leading out, the deposited cathode metal is easily peeled from the electron transporting organic

compound layer having a light emitting function.

[0018]

#### Embodiment 3

By using the equipment of Embodiment 1 and the same materials, an organic  
5 compound layer having a hole transportability of 400 Å and an electron transporting  
organic compound layer having a light emitting function of 600 Å are deposited, and an  
inclined structure layer of 100 Å is formed between layers of Alq<sup>3</sup> and a cathode metal,  
and then, a cathode of 2000 Å is vacuum-deposited over an ITO glass surface in order  
to form an organic thin film EL element. This element emits green light having a  
10 luminance of 950 cd/m<sup>2</sup> by a drive voltage of 30 V and a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>.  
When a cellophane tape is attached to the cathode metal surface of this element and  
removed, the organic compound layer portion is attached to the cathode metal. Further,  
the cathode metal is not peeled, even at the time of the cathode terminal leading out by  
silver paste bonding.

15 [0019]

#### Embodiment 4

As in the Embodiment 1, an organic compound layer having a hole  
transportability of 200 Å and an inclined structure layer of 50 Å are formed, and an  
electron transporting organic compound layer having a light emitting function of 200 Å  
20 is further deposited, and then, an inclined structure layer of 50 Å is formed between  
layers of Alq<sup>3</sup> and a cathode metal, and a cathode metal of 2000 Å is vacuum-deposited  
over an ITO glass surface in order to form an organic thin film EL element. When the  
ITO side serves as an anode and direct current voltage is applied to the cathode  
mentioned above, the obtained element emits green light. A luminance is 1050 cd/m<sup>2</sup>  
25 by a drive voltage of 19 V and a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>. This element can also  
operate in the air. Further, when this element is driven in sufficiently dry nitrogen  
under a condition where a current density is 5 mA/m<sup>2</sup> and a luminance is 50 cd/m<sup>2</sup>,  
luminance deterioration is not observed after 48 hours. The cathode portion of this  
element is not peeled, at the time of the cathode terminal leading out by silver paste  
30 bonding.

[0020]

[Effect of the Invention]

An organic thin film EL element of the present invention is provided with a so-called inclined structure layer, without a clear boundary, at least in one interlayer  
 5 portion of multi-layers that constitute the element. As a result, there is an advantage that contact between each layer is improved, injection of a carrier such as an electron is also improved by enlargement of a contact area, further, low voltage drive and durability can be realized or the like.

[Brief Description of the Drawings]

10 [FIG. 1]

FIGS. 1A, 1B, 1C and 1D are cross-sectional views showing one example of an organic thin film EL element according to the present invention.

[FIG. 2]

FIGS. 2A and 2B are cross-sectional views showing one example of a  
 15 conventional organic thin film EL element.

[Explanation of Reference Numerals]

- 1 Glass substrate
- 2 Anode
- 3 Compound layer having hole transportability
- 20 4 Electron transporting organic compound layer having light emitting function
- 5 Organic compound layer having light emitting function
- 6 Organic compound layer having electron transportability
- 7 Cathode
- 8 Inclined structure layer between compound layer having hole transportability and  
 25 electron transporting organic compound layer having light emitting function
- 9 Inclined structure layer between electron transporting organic compound layer having light emitting function and cathode
- 10 Inclined structure layer between compound layer having hole transportability and organic compound layer having light emitting function
- 30 11 Inclined structure layer between organic compound layer having light emitting

function and organic compound layer having electron transportability

- 12 Inclined structure layer between organic compound layer having electron transportability and cathode
- 

5 Continuation of the front page

(72) Inventor: Shinichiro Asai

c/o Central Research Institute, Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

3-5-1, Asahi-cho, Machida-shi, Tokyo

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-357694

(43) 公開日 平成4年(1992)12月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/14		8815-3K		
33/22		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-157391	(71) 出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)6月3日	(72) 発明者	中野 辰夫 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	山崎 清一 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	加藤 和男 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

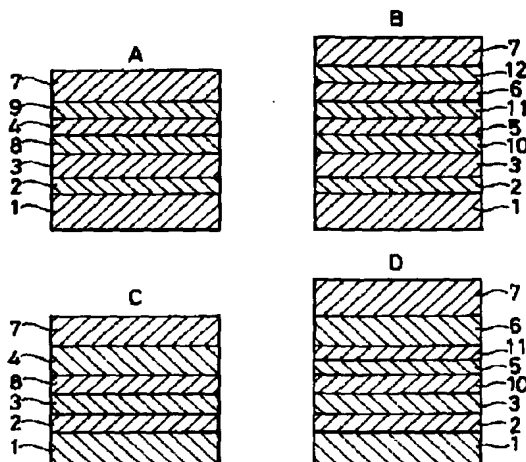
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機薄膜EL素子

(57) 【要約】

【目的】 素子の発光及び輝度の低下がなく、駆動電圧を低下させて素子としての耐久性を向上させる。

【構成】 少なくとも一方が金属電極である二つの電極間に正孔輸送能を有する化合物層及び発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を積層した有機薄膜EL素子において、前記EL素子を構成する各層間の少なくとも一つに該層間を形成する各々の成分で濃度勾配を設けた傾斜構造層を形成してなることを特徴とする有機薄膜EL素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が金属電極である二つの電極間に正孔輸送能を有する化合物層及び発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を積層した有機薄膜EL素子において、前記EL素子を構成する各層間の少なくとも一つに該層間を形成する各々の成分で濃度勾配を設けた傾斜構造層を形成してなることを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項2】 少なくとも一方が金属電極である二つの電極間に正孔輸送能を有する化合物層、発光機能を有する有機化合物層及び電子輸送能を有する有機化合物層を積層した有機薄膜EL素子において、前記EL素子を構成する各層間の少なくとも一つに該層間を形成する各々の成分で濃度勾配を設けた傾斜構造層を形成してなることを特徴とする有機薄膜EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気的な発光、即ちEL（エレクトロルミネセンス）を用いたEL素子に関し、更に詳しくは二つの電極間に有機化合物層を設けたEL素子の各層の層間に成分が濃度勾配を有する傾斜構造層を少なくとも一つ設け、低電圧駆動と耐久性の向上を実現した有機薄膜EL素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 EL素子はその発光機構の違いから (1) 発光層内での電子や正孔の局所的な移動により発光体を励起し、交流電界でのみ発光する真性EL型発光素子と、(2) 電極からの電子と正孔の注入とその発光層内での再結合により発光体を励起し発光するキャリア注入型EL発光素子の2つに分けられる。(1)の真性EL型発光素子は一般に無機化合物を発光体とするものであるが、駆動に100V以上の高い交流電界を必要とすること、製造コストが高いこと、輝度や耐久性も不十分である等多数の問題点を有している。(2)のキャリア注入型EL発光素子は、発光層として薄膜状有機化合物を用いる技術が開発されてから低電圧駆動で高輝度の発光素子が得られるようになった。これらEL素子は、例えば、特開昭 59-194393号公報、米国特許明細書4,720,43号、Jpn. Journal of Physics, vol. 27, p713~715 に開示されており、通常、正孔注入輸送層や電子注入層が発光層の片側あるいは両側に設けられた素子であり50V以下の直流電界で高輝度に発光する。しかしながら、従来のキャリア注入型EL発光素子は、多層構造の各層を積層して形成させるため、層間の物理的及び電気的接合性が悪く駆動電圧の上昇や耐久性が劣る問題があった。(図2のA、B)

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記従来技術の実情に鑑みて成されたものであり、その目的は駆動電圧の低下と耐久性に優れた有機薄膜EL素子を提供する

ことにある。本発明者らは、上記目的を解決するために層間の構造を鋭意検討した結果、層間を形成する各々の成分が濃度勾配を持ち、層と層を簡単に積層したとき明瞭な界面を持たない、いわゆる傾斜構造とした場合に上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、

1. 少なくとも一方が金属電極である二つの電極間に正孔輸送能を有する化合物層及び発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を積層した有機薄膜EL素子において、前記EL素子を構成する各層間の少なくとも一つに該層間を形成する各々の成分で濃度勾配を設けた傾斜構造層を形成してなることを特徴とする有機薄膜EL素子  
2. 少なくとも一方が金属電極である二つの電極間に正孔輸送能を有する化合物層、発光機能を有する有機化合物層及び電子輸送能を有する有機化合物層を積層した有機薄膜EL素子において、前記EL素子を構成する各層間の少なくとも一つに該層間を形成する各々の成分で濃度勾配を設けた傾斜構造層を形成してなることを特徴とする有機薄膜EL素子である。

【0005】そして本発明の傾斜構造層は、前記素子の各有機化合物層および電極層を積層する際に、各々独立した電源回路を持つ蒸発用ポートを有する真空蒸着装置で蒸発速度を調整することにより、有機化合物層の各層間及び有機化合物層と金属電極との層間を傾斜構造層にしたことを特徴とする有機薄膜EL素子が提供される。本発明の有機薄膜EL素子は、以下に示す構成を有する素子において、該層間に各々の成分で濃度勾配を設けた傾斜構造層を少なくとも一層積層したものであり、例えば

(1) 陽極/正孔輸送能を有する化合物層/発光機能を有する電子輸送性有機化合物層/陰極

(2) 陽極/正孔輸送能を有する化合物層/発光機能を有する有機化合物層/電子輸送能を有する有機化合物層/陰極

が挙げられる。

【0006】さらに以下、図面に沿って本発明を詳細に説明する。図1のA及びCは、本発明の有機薄膜EL素子の断面図である。1はガラス基板であり、2は基板上に形成された透明な陽極である。透明な陽極2は金、白金、パラジウム等の金属の蒸着薄膜又はスズ、インジウムスズ等の酸化膜であり、発光を取り出すために可視光線に対して透明であることが望ましい。3は正孔輸送能を有する化合物層であり、4は発光機能を有する電子輸送性有機化合物層である。8は層3の成分と層4の成分が連続して変化する濃度勾配が設けられている、いわゆる傾斜構造層の部分である。また7は陰極であり、金属の真空蒸着により形成される。陰極7に用いられる金属は、真空蒸着可能な固体の金属であればあらゆる金属

が使用され得るが、特に仕事関数の小さな金属又は仕事関数の小さな金属と安定な金属との共蒸着が望ましい。9は層4の成分と層7の成分との傾斜構造層の部分である。また図1のBおよびDは、本発明の他の有機薄膜E-L素子の断面図であり、形成する層の1~3は、前記A及びCに示すものと同様である。5は発光機能を有する有機化合物層であり、10は層3の成分と層5の成分との傾斜構造層の部分である。6は電子輸送能を有する有機化合物層であり、11は層5の成分と層6の成分との傾斜構造層の部分である。7は陰極であり、前記A及びCと同様の金属で構成され、12は層6の成分と層7の成分との傾斜構造層の部分である。尚本発明のE-L素子は、いっそうの正孔輸送効率を向上させるためにはE-L素子隔壁2と正孔輸送能を有する化合物層3の層間に傾斜構造層を設けてもよい。

【0007】本発明に使用する正孔輸送能を有する化合物としては、真空蒸着可能なポリビニルカルバゾールのオリゴマーやN,N-ジフェニルトリジンとケトン類の縮合物等のような正孔輸送能の優れた物質が挙げられる。さらに単一有機化合物の例としては、トリフェニルアミン誘導体、スチルベン誘導体類、オキサジアゾール誘導体類等が挙げられるが、本発明に使用する有機化合物は、これらに限定するものではない。更に、有機化合物は、正孔輸送能や結晶化防止、安定性を改良する目的で混合して使用しても良い。

【0008】一方、本発明に用いる発光機能を有する有機化合物としては、例えばオキシニル金属錯体やペリレン誘導体、ポリフェニルシクロペンタジエン、フタロペリノン誘導体及びトリフェニルアミン誘導体等があり、その他多くの有機化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定するものではない。

【0009】上述した正孔輸送能を有する化合物層3単独の厚さは、1000Å未満、好ましくは10Å~500Åであり、1000Åを超えると著しく駆動電圧が高くなり、本発明の目的に反する。また正孔輸送能を有する化合物層3と発光機能を有する電子輸送性有機化合物層4の層間で形成される傾斜構造層8、又は正孔輸送を有する化合物層3と発光機能を有する有機化合物層5の層間で形成される傾斜構造層10部分の厚さは、5Å~1000Å、好ましくは10Å~500Åである。厚さが5Å未満では物理的強度が乏しく、1000Åを超えると著しく駆動電圧が高くなり、本発明の目的に反する。

【0010】更に、発光機能を有する電子輸送性有機化合物層4又は発光機能を有する有機化合物層5単独の厚さは1000Å未満、好ましくは50Å~500Åであり、1000Åを超えると著しく駆動電圧が高くなり、本発明の目的に反する。また本発明の電子輸送能を有する有機化合物層6は、1000Å未満、好ましくは50Å~500Åである。厚さが1000Åを超えると著しく駆動電圧が高くなり、本発明の目的に反する。そして発光機能を有する有機化合物

層5と電子輸送能を有する有機化合物層6で形成される傾斜構造層11部分の厚さは、物理的強度及び駆動電圧の点から前記傾斜構造層8又は10と同様であることが好ましい。尚電子輸送能を有する有機化合物層6の厚みが100Å以下の際には、傾斜構造層11部分の厚さが200Å~500Åであることが好ましい。発光機能を有する電子輸送性有機化合物層4と陰極7の層間で形成される傾斜構造層9、又は電子輸送能を有する有機化合物層6と陰極7の層間で形成される傾斜構造層12部分の厚さは、5Å~500Å、好ましくは10Å~100Åである。そして厚みが5Å未満では層間の密着効果が悪く、また500Åを超える厚さであっても大きなメリットはない。

【0011】本発明の傾斜構造層とは、電極間に設けられた各層間を形成する各々の成分が連続して変化した濃度勾配を持ち、層と層とを単に積層したとき明瞭な境界を持たないものである。そして連続して変化した濃度勾配とは、一方の層である成分濃度が一定で他方の層の成分濃度が連続的に増加又は減少するか、又は双方の層の中間を境に各層へ向かって成分濃度が増加又は減少するものであってもよい。本発明の傾斜構造層を得る方法としては、真空中で一方の層の成分を一定時間で蒸着させながら、他方の層の成分の蒸着時間を連続的に変化させる。又は双方の層の成分の蒸着時間を連続して変化させる方法で行うこともできる。

【0012】更に、各有機化合物層の厚さは、駆動電圧に直接影響するので、出来る限り薄くした方が駆動電圧が低くなるので好ましいが、反面絶縁破壊電圧も低下する傾向があり、素子全体の有機化合物層の総厚さは、目的に応じて選択してよく限定するものではない。次いで、本発明の陰極7は、真空蒸着することによって透明な陰極が形成されることが好ましく、厚さは特に限定するものではない。

【0013】本発明で得られたE-L素子は、主にフラットパネル、液晶表示使用分野、その他LCD用バックライト、大画面ディスプレイ及びテレビジョンなどに用いられる。

【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 実施例1

陽極として、インジウムスズ酸化物をコートしたガラス(松崎真空社製、以下ITOという)をアセトン中で10分間超音波洗浄した。次いでエタノール中で5分間煮沸後取り出し乾燥窒素ガスを吹き付けて乾燥した後、真空装置内にセットした。つぎに正孔輸送能を有する有機化合物としてN,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(以下TPDという)を、発光機能を有する電子輸送性有機化合物としてオキシニルのアルミニウム錯体(以下Alq<sub>3</sub>という)を用い、さらに陰極材料としてマグネシウムおよび銀を真空



装置内の各々独立した電源回路を有する抵抗加熱ポートにそれぞれ投入して、真空装置内の真空度を $3 \times 10^{-6}$  torrとした。まづITOの面にTPDのポートを加熱して1.0 A/Secの一定した蒸着速度でTPDを50Å蒸着し、正孔輸送能を有する有機化合物層を形成した。さらにTPDは、1.0 A/Secの一定した蒸着速度で蒸着を継続しながらAlq<sub>3</sub>の蒸着を開始した。Alq<sub>3</sub>の蒸着速度は、0 A/Secから徐々に増加させTPDとAlq<sub>3</sub>の成分濃度に勾配を設けた傾斜構造層の部分が190Åの製膜時では、Alq<sub>3</sub>の蒸着速度が10 A/Secであった。この時点でTPDの加熱を低下させて傾斜構造層の部分が200Åの製膜時でTPDの蒸着を停止した。引続きAlq<sub>3</sub>は、単独で蒸着を継続して発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を200Å形成した。次いで、マグネシウムと銀を共蒸着して2000Åの陰極を形成した。得られた素子は、ITO側を陽極とし上述した陰極に直流電圧をかけると緑色の発光を呈した。また駆動電圧15V、電流密度110 mA/cm<sup>2</sup>では945cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を示した。また、この素子は大気中でも作動させることが可能であった。更に、この素子を十分に乾燥した空气中で電流密度6 mA/cm<sup>2</sup>で輝度50cd/m<sup>2</sup>の条件で駆動させたが、48時間経過後の輝度の低下は観測されなかった。

#### 【0015】実施例2

実施例1と同様の材料を用いて、同様の操作を行い、ITOガラス表面に正孔輸送能を有する有機化合物層を200Å、傾斜構造層を100Å、発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を200Å及び陰極を2000Åを形成して、有機薄膜EL素子とした。得られた素子は、ITO側を陽極とし上述した陰極に直流電圧をかけると緑色の発光を呈した。また駆動電圧21V、電流密度100mA/cm<sup>2</sup>では1000cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を示した。また、この素子は大気中でも作動させることが可能であった。更に、この素子を十分に乾燥した真空中で電流密度5 mA/cm<sup>2</sup>で輝度50cd/m<sup>2</sup>の条件で駆動させたが、48時間経過後の輝度の低下は観測されなかった。

#### 【0016】比較例1

実施例1の装置で同様の材料を用いて、ITOガラス表面に正孔輸送能を有する有機化合物層を250Å、発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を250Å及び陰極を2000Å真空蒸着して有機薄膜EL素子を作製した。この素子は、13Vで緑色の発光を呈したが、数秒で電極が破壊した。

#### 【0017】比較例2

実施例1の装置で同様の材料を用いて、ITOガラス表面に正孔輸送能を有する有機化合物層500Å、発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を800Å及び陰極を2000Å真空蒸着して有機薄膜EL素子を作製した。この素子は、駆動電圧46V、電流密度110 mA/cm<sup>2</sup>で輝度925cd/m<sup>2</sup>の緑色発光を呈した。しかし、21Vでは輝度2cd/m<sup>2</sup>以下の発光であった。また、陰極端子引出しのため、陰極

金属表面に銀ペーストを塗布し、陰極端子を接合する作業中、蒸着した陰極金属が発光機能を有する電子輸送性有機化合物層から簡単に剥離してしまった。

#### 【0018】実施例3

実施例1の装置で同様の材料を用い、ITOガラス表面に正孔輸送能を有する有機化合物層を400Åと発光機能を有する電子輸送性有機化合物層を600Åを蒸着後、Alq<sub>3</sub>と陰極金属の層間に100Åの傾斜構造層を形成し、次いで、陰極を2000Å真空蒸着して有機薄膜EL素子を作製した。この素子は、駆動電圧30V、電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>で輝度950cd/m<sup>2</sup>の緑色の発光を呈した。この素子は、陰極金属表面にセロハンテープを貼り剥離すると、有機化合物層部分が陰極金属に付着していた。更に、銀ペースト接合にて陰極端子引出し時にも剥離しなかった。

#### 【0019】実施例4

実施例1と同様にして、ITOガラス表面に正孔輸送能を有する有機化合物層を200Å、50Åの傾斜構造層を形成し、さらに発光機能を有する電子輸送性有機化合物層200Åを蒸着後、Alq<sub>3</sub>と陰極金属の層間に50Åの傾斜構造層を形成し、次いで、陰極金属2000Åを真空蒸着して有機薄膜EL素子とした。得られた素子は、ITO側を陽極とし上述した陰極に直流電圧をかけると緑色の発光を呈した。駆動電圧19V、電流密度100mA/cm<sup>2</sup>では1060cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を示した。また、この素子は大気中でも作動させることが可能であった。更に、この素子を十分に乾燥した真空中で電流密度5 mA/cm<sup>2</sup>で輝度50cd/m<sup>2</sup>の条件で駆動させたが、48時間経過後の輝度の低下は観測されなかった。またこの素子は、銀ペースト接合にて陰極端子引出し時に陰極部分での剥離を起こさなかった。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明の有機薄膜EL素子は、その素子を構成する多層の各層間の少なくとも一つに明確な界面を持たない、いわゆる傾斜構造層を設けたことから、各層間の接合性が改良され、しかも接合面積の拡大により電子等キャリアの注入性が改良され、さらに低電圧駆動と耐久性の向上を実現し得るなどの利点を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1のA、B、C及びDは、本発明に係る有機薄膜EL素子の一例を示す断面図である。

【図2】図2のA及びBは、従来の有機薄膜EL素子の一例を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極
- 3 正孔輸送能を有する化合物層
- 4 発光機能を有する電子輸送性有機化合物層
- 5 発光機能有する有機化合物層
- 6 電子輸送能を有する有機化合物層
- 7 陰極
- 8 正孔輸送能を有する化合物層と発光機能を有する電

(5)

特開平4-357694

7

8

子輸送性有機化合物層の傾斜構造層

9 発光機能を有する電子輸送性有機化合物層と陰極の傾斜構造層

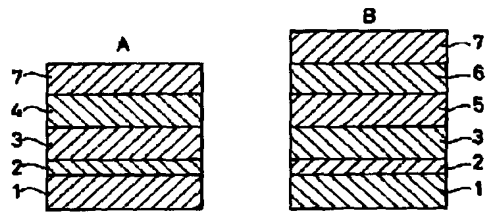
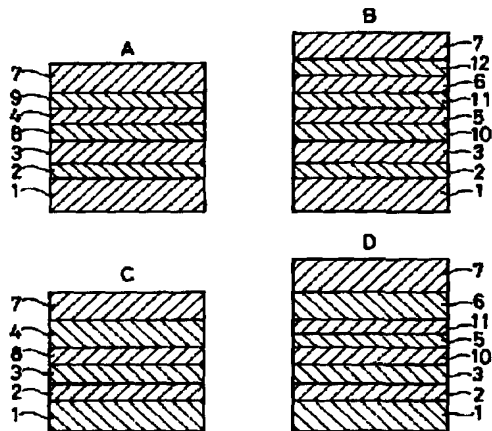
10 正孔輸送能を有する化合物層と発光機能を有する有機化合物層の傾斜構造層

11 発光機能を有する有機化合物層と電子輸送能を有する有機化合物層の傾斜構造層

12 電子輸送能を有する有機化合物層と陰極の傾斜構造層

【図1】

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 浅井 新一郎

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内